

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-093467

(43)Date of publication of application : 12.04.1989

---

(51)Int.Cl. C04B 35/04

---

(21)Application number : 62-245902 (71)Applicant : TOSHIBA TUNGALOY CO LTD

KYUSHU REFRACT CO LTD

(22)Date of filing : 01.10.1987 (72)Inventor : YANAGIDA HIROAKI  
KAWAMOTO KUNIHITO  
FUKUHARA MIKIO  
YOSHIDA SHOJI

---

## (54) OXIDE CERAMIC

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an oxide ceramic having N-type semiconductor characteristics, gas detecting function and thermoelectric function, by dissolving  $\text{TiO}_x$  in  $\text{MgO}$  in solid phase at a compositional ratio within a specific range.

CONSTITUTION: The objective oxide ceramic is composed of a Solid-solution phase of  $\text{MgO}$  containing 0.1W40mol% of dissolved  $\text{TiO}_x$  ( $0.64 \leq x \leq 1.25$ ). The oxide ceramic has an electrical conductivity of  $1 \times 10^{-14} \text{W} 1 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  between normal temperature and  $500^\circ \text{C}$  and a Seebeck coefficient of  $-50 \text{W} 0 \mu\text{V/K}$ . The oxide ceramic can be produced as a sintered material by powder metallurgy technique or in the form of one or plural thin films of the ceramic of the above composition deposited on a surface of a proper substrate by applying a vacuum thin-film forming process such as a physical deposition technique (PVD process), chemical deposition technique (CVD process) or plasma CVD technique.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

28

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-93467

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 04 B 35/04

識別記号 庁内整理番号  
Z-7412-4G

⑭ 公開 平成1年(1989)4月12日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 酸化物系セラミックス

⑯ 特 願 昭62-245902

⑰ 出 願 昭62(1987)10月1日

⑱ 発 明 者	柳 田 博 明	東京都調布市佐須町1-13-19
⑱ 発 明 者	河 本 邦 仁	東京都武蔵村山市学園2-36-1 むさしの住宅9-308
⑱ 発 明 者	福 原 幹 夫	神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地 東芝タンガロイ株式会社内
⑱ 発 明 者	吉 田 章 二	岡山県備前市浦伊部1175番地 九州耐火煉瓦株式会社内
⑰ 出 願 人	東芝タンガロイ株式会社	神奈川県川崎市幸区塚越1丁目7番地
⑰ 出 願 人	九州耐火煉瓦株式会社	岡山県備前市浦伊部1175番地
⑰ 代 理 人	弁理士 津 国 肇	

明 細 書

1. 発明の名称

酸化物系セラミックス

2. 特許請求の範囲

(1) MgOに0.1~40モル%量のTiO<sub>x</sub> (ただし、xは0.64≦x≦1.25の関係を満足する数を表わす)が固溶した相から成ることを特徴とする酸化物系セラミックス。

(2) 常温から500℃までの温度域における電気伝導度、ゼーベック係数が、それぞれ、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $-50 \sim 0 \mu\text{V}/\text{K}$ である特許請求の範囲第1項記載の酸化物系セラミックス。

(3) 酸化物系セラミックスが焼結体である特許請求の範囲第1項または第2項記載の酸化物系セラミックス。

(4) 焼結体が、粒径100~5000Å、比表面積が1~200m<sup>2</sup>/gの多孔質体から成る特許請求の範囲第3項記載の酸化物系セラミックス。

(5) MgOに0.1~40モル%量のTiO<sub>x</sub> (ただし、xは0.64≦x≦1.25の関係を満足する数を表わす)が固溶した相と、TiO<sub>x</sub>に多くとも30モル%量のMgOが固溶した相とが混在していることを特徴とする酸化物系セラミックス。

(6) MgOに0.1~40モル%量のTiO<sub>x</sub> (ただし、xは0.64≦x≦1.25の関係を満足する数を表わす)が固溶した相と、TiO<sub>x</sub>に多くとも30モル%量のMgOが固溶した相との混在割合が、モル比で95~50:5~50である特許請求の範囲第5項記載の酸化物系セラミックス。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はMg、Ti、酸素(O)から成る新規な酸化物系セラミックスに関し、更に詳しくは、N型半導体特性を備えており、水蒸気、一酸化炭素、水素、アンモニア、四塩化炭素、硫化水素などのガス成分に対する感知機能を有している

ため各種センサーへの適用が可能であり、また、液体窒素温度( $-195.8^{\circ}\text{C}$ )から $500^{\circ}\text{C}$ の温度域において熱起電力を利用する熱発電機能特性を備えている酸化物系セラミックスに関する。

(従来技術)

$\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ のような金属酸化物はN型半導体特性を備えており、またこれに一酸化炭素、アルコールのようなガスを吸着させるとその電気伝導度が変化をする。このような性質を利用して、例えば $\text{SnO}_2$ は水素、一酸化炭素、メタン、アルコールのような可燃性ガスの警報器センサーとして、 $\text{ZnO}$ はプロパン、エタン、ブタンのような炭化水素化合物系ガスとくに酸化・還元ガス検知用のセンサーに、そして $\text{Fe}_2\text{O}_3$ は都市ガス用センサーに組込む素材として実用に供されている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、現在までのところ、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{O}$ を必須成分としていてガス感知機能を備

いる場合には、得られたセラミックスはN型半導体としての特性を発現しない。好ましくは、 $0.85 \leq x \leq 1.05$ である。

また $\text{TiO}_x$ の $\text{MgO}$ への固溶量は $0.1 \sim 40$ モル%に設定される。この固溶量が $40$ モル%より多い場合は、得られたセラミックスはN型半導体特性を喪失して電気伝導度が導電金属のそれに近似する値になるとともにゼーベック係数は増加しなくなる。また $0.1$ モル%より少ない場合は、電気伝導度が著減して絶縁性が顕著になりN型半導体特性が消失する。固溶量は、 $10 \sim 25$ モル%であることが好ましい。

本発明の酸化物系セラミックスの第2は、上記した単相の外に、 $\text{TiO}_x$ に $\text{MgO}$ が多くとも $30$ モル%固溶して成る相が存在し、両相が混在しているセラミックスである。

またこの後者の相において、 $\text{TiO}_x$ への $\text{MgO}$ の固溶量が $30$ モル%よりも多い場合は、2相混合相となり電気伝導性の劣化のような問題を生じて不都合である。好ましくは $10 \sim 20$ モ

ル%である。また酸化物系セラミックスは知られていない。本発明は、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{O}$ から成り、N型半導体特性を備えていてガス感知機能を有し、しかも熱発電機能特性をも備える新規な酸化物系セラミックスの提供を目的とする。

(問題点を解決するための手段・作用)

本発明の酸化物系セラミックスは、 $\text{MgO}$ に $0.1 \sim 40$ モル%量の $\text{TiO}_x$ (ただし、 $x$ は $0.64 \leq x \leq 1.25$ の関係を満足する数を表わす)が固溶した相から成ることを特徴とし、また他のものは、上記した相と、 $\text{TiO}_x$ に多くとも $30$ モル%量の $\text{MgO}$ が固溶した相とが混在して成るセラミックスであることを特徴とする。

本発明の酸化物系セラミックスの第1は、 $\text{NaCl}$ 型結晶構造の $\text{MgO}$ に同じく $\text{NaCl}$ 型結晶構造の一酸化チタン( $\text{TiO}_x$ )が固溶して成る単相のセラミックスである。ここで $x$ は $\text{Ti}$ に固溶されている酸素の原子モル数を表わし、この値が $0.64 \sim 1.25$ の範囲を外れて

ル%である。

この第2のセラミックスにおいて、 $\text{MgO}$ に $\text{TiO}_x$ を固溶せしめた相と前述した $\text{TiO}_x$ に $\text{MgO}$ を固溶せしめた相との混在割合で、後者の混在量が $50$ モル%を超えて多くなる場合は、電気的絶縁性となるから好ましくない。好ましくは前者：後者のモル比が $90 \sim 60 : 10 \sim 40$ の場合である。

このような本発明の酸化物系セラミックスは、いずれも、常温から $500^{\circ}\text{C}$ の温度域における電気伝導度が $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、またゼーベック係数は $-50 \sim 0 \mu\text{V}/\text{K}$ である。

本発明の酸化物系セラミックスは粉末冶金法を適用した焼結体として製造することができるし、また、物理蒸着法(PVD法)、化学蒸着法(CVD法)、プラズマCVD法のような真空薄膜形成法を適用して、適宜な基材の表面上記組成のセラミックスを薄膜として1層または複数層を積層して製造することもできる。

しかしながら、製造が容易である、特性の調整が容易であるなどの点から、焼結体として製造することが好ましい。

焼結体として製造する場合には、まず原料粉としてMgO粉末、TiO粉末を準備する。これら粉末の粒度は、焼結性促進と焼結体の諸特性の向上の点からして、平均粒径100～5000Åであることが好ましい。とくに好ましくは500～3000Åである。

目的とする焼結体の組成に対応させて両粉末を混合し、更にここに例えばパラフィン成形剤として全体重量に対し3～10重量％程度添加し全体を充分に混合する。このとき、例えばアセトンのような溶媒を適量添加してもよい。

得られた混合粉を乾燥したのち例えばプレス成形して所定形状の成形体に賦形する。通常、成形圧は500～1000kg/cm<sup>2</sup>に設定される。ついで温度300～800℃で成形体を予備焼成し、添加されている成形剤や溶媒を除去したのちこれを焼結する。

その場合、焼結温度が高すぎると全体は緻密化するので焼結は例えば800～1200℃と比較的低温の温度域で行なえばよい。この温度域の場合には5～50％程度の多孔質体が得られる。また、焼結時間は、酸素、窒素の富化防止及び焼結性の制御の点からして0.5～2時間であることが好ましい。

このようにして得られた焼結体は、その構成粒子の粒径が100～5000Åであり、その比表面積は1～200m<sup>2</sup>/gとなっている。

#### (発明の実施例)

##### 実施例1～10

##### (1) セラミックスの製造

原料粉として粒径100～5000ÅのMgO粉末、TiO粉末を用意した。両粉末を第1表に示した割合(重量％)で混合し、更にこの混合粉に対し4～10重量％量のパラフィンを添加し、全体をアセトン溶媒中で湿式ボールミルにより混合した。得られた混合粉を大気中で乾燥したのち1000kg/cm<sup>2</sup>の圧でプレス成形して長方体とし

焼結は真空またはAr雰囲気中で行なわれる。とくに真空雰囲気であることが好ましい。このときの焼結炉の炉内圧は10<sup>-3</sup>～10<sup>-2</sup>Torrであることが好ましい。炉内圧が低すぎると、Mgが揮発し易い状態となり目的組成と特性のセラミックスが製造されにくくなり、また炉内圧が高すぎると酸素、窒素が固溶して安定な化合物となるからである。焼結時に留意すべきことは、炉内における酸素分圧の制御である。この場合の酸素分圧は、用いたMgO、TiO両粉末の量、TiO<sub>x</sub>またはMgOとして固溶させる量、試料容積との関係で適宜管理されるべきで一義的に決めることはできない。

焼結温度は1100～1600℃が好ましい。この温度が低すぎるとMgOへのTiO<sub>x</sub>の固溶反応またはTiO<sub>x</sub>へのMgOの固溶反応が円滑に進行せず、また高すぎるとMgの揮発傾向が増大して富酸素化するからである。

また、例えば後述するガス感知機能を活用するためには、この焼結体を多孔質にすればよいが、

た。各長方体を500℃の真空炉で予備焼成したのち、第1表に示した条件下で焼結した。

得られた各焼結体の組成、密度、構成粒子の粒径、比表面積をそれぞれ測定しその値を第1表に示した。表中、A相とはMgOに固溶したTiO<sub>x</sub>とから成る相を表わし、B相とは、TiO<sub>x</sub>に固溶したMgOとから成る相を表わす。

第 1 表

	原料粉 (重量%)		焼 結 条 件				焼 結 体 の 組 成								焼 結 体 の 特 性			
	MgO	TiO	炉内雰囲気	炉内圧 (Torr)	焼結温度 (°C)	焼結時間 (hr)	A 相			B 相			A相とB相の混合割合 モル比: A相/B相	(※1) 相対密度 (%)	焼成粒子の粒径の 平均値 (μm)	(※2) 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)		
							組 成	TiO <sub>2</sub> の固溶量 (モル%)	x	組 成	MgO <sub>2</sub> の固溶量 (モル%)	y						
実施例 1	49.67	50.33	Ar	760	1550	2	(Mg <sub>0.99</sub> Ti <sub>0.01</sub> )O	1	1.05	(Ti <sub>0.81</sub> Mg <sub>0.19</sub> )O <sub>0.89</sub>	19	0.98	81/39	89.9	1.5	—		
" 2	70.62	29.38	"	"	1500	1.5	(Mg <sub>0.95</sub> Ti <sub>0.05</sub> )O	5	1.04	(Ti <sub>0.80</sub> Mg <sub>0.20</sub> )O <sub>1.1</sub>	20	1.13	89/31	99.9	1.3	—		
" 3	71.62	28.38	"	"	1500	1	(Mg <sub>0.97</sub> Ti <sub>0.03</sub> )O	3	"	(Ti <sub>0.85</sub> Mg <sub>0.15</sub> )O <sub>1.15</sub>	15	1.15	80/20	89.9	1.1	—		
" 4	80.85	19.15	真空	8×10 <sup>-6</sup>	1480	1	(Mg <sub>0.98</sub> Ti <sub>0.02</sub> )O	2	1.03	(Ti <sub>0.87</sub> Mg <sub>0.13</sub> )O <sub>1.0</sub>	13	1.12	87/13	100	1.2	—		
" 5	84.32	15.67	"	2×10 <sup>-2</sup>	1480	1	(Mg <sub>0.99</sub> Ti <sub>0.01</sub> )O <sub>0.98</sub>	1	1.00	(Ti <sub>0.88</sub> Mg <sub>0.12</sub> )O <sub>1.07</sub>	12	1.10	91/9	100	1.2	—		
" 6	92.30	7.70	"	1×10 <sup>-2</sup>	1450	0.7	(Mg <sub>0.75</sub> Ti <sub>0.25</sub> )O	25	1.02	—	—	—	—	100	1.0	—		
" 7	49.67	50.33	"	"	1300	0.5	(Mg <sub>0.92</sub> Ti <sub>0.08</sub> )O	8.0	0.97	(Ti <sub>0.87</sub> Mg <sub>0.13</sub> )O <sub>1.05</sub>	13	1.09	89/31	75	0.03	120		
" 8	93.80	6.20	"	5×10 <sup>-2</sup>	1250	2	(Mg <sub>0.60</sub> Ti <sub>0.40</sub> )O <sub>0.97</sub>	40	0.98	—	—	—	—	85	0.08	52		
" 9	93.80	6.20	"	"	1350	0.5	(Mg <sub>0.98</sub> Ti <sub>0.02</sub> )O <sub>0.98</sub>	4	0.97	—	—	—	—	80	0.07	88		
" 10	93.42	6.58	"	"	1300	0.5	(Mg <sub>0.98</sub> Ti <sub>0.02</sub> )O	2	0.85	(Ti <sub>0.82</sub> Mg <sub>0.18</sub> )O <sub>1.02</sub>	18	1.05	90/10	70	0.05	88		

(※1) 相対密度 (%): 実測密度/理論密度×100

(※2) 比表面積 (m<sup>2</sup>/g): 多孔質体の表面積 (m<sup>2</sup>) / 重量 (g)

## (2) セラミックスの特性

## ① 電気伝導度の測定

実施例 1～6 の各焼結体長方体を常温下の Ar 気流中に置き、それぞれの長方体について 4 端子法によって電気伝導度 ( $\sigma$ :  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) を測定した。その結果を第 1 図に示した。第 1 図における横軸は A 相の現在割合 (%) を表わし、縦軸は測定した電気伝導度の対数値 ( $\log \sigma$ ) を表わす。

第 1 図から明らかなように、本発明のセラミックスは B 相が減少して A 相が増量する、すなわち TiO の含有量が減少するに伴って電気伝導度は減少し、 $\sigma$  が  $10^{-10} \sim 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  であり半導体的な導電性を示す。

## ② ゼーベック係数の測定

実施例 1, 3, 5 の各長方体を Ar 気流中に置き、それぞれの両端に温度差を与え、常温から 350℃ までの温度範囲でゼーベック熱起電力を測定した。その値からゼーベック係数 ( $\alpha$ :  $\mu\text{V}/\text{K}$ ) を求めそれを第 2 図に示した。

図から明らかなように、B 相の減少、すなわち TiO 含有量の減少に伴ない本発明のセラミックスのゼーベック係数は負の側に大きく変移しその半導体極性は N 形であることがわかる。

## ③ ガス濃度に対する電気抵抗の変化

実施例 7 の長方体を常温 (25℃) 下において濃度の異なる硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ )、水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ )、アンモニア ( $\text{NH}_3$ )、エタン ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) の各ガス雰囲気中に置き、長方体の電気比抵抗 ( $\rho$ :  $\Omega \cdot \text{cm}$ ) を測定した。その結果を、各ガスの濃度との関係図として第 3 図に示した。

図から明らかなように、本発明のセラミックスは、 $\text{H}_2\text{S}$ 、水蒸気に対しその濃度が上昇すると明確に電気抵抗値も増大してこれらガスに対する感知機能を有している。

## ④ ガス濃度に対する電気抵抗

実施例 10 の長方体を、いずれも濃度 1000 ppm の一酸化炭素 ( $\text{CO}$ )、水素 ( $\text{H}_2$ )、プロパン ( $\text{C}_3\text{H}_8$ )、塩化水素 ( $\text{HCl}$ )、窒酸化

物( $\text{NO}_x$ )のガス雰囲気中に置き、雰囲気温度を変化させたときの長方形の電気抵抗を測定した。その結果を第4図に示した。

図から明らかなように、本発明のセラミックスは、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NO}_x$ に対しては非常に高感度であり、これらガスに対するセンサーとして使用することができる。

⑨熱エネルギーの電気エネルギーへの変換効率指数( $Z$ )

実施例3, 7, 10の各長方形につき、ゼーベック係数( $\alpha$ )、熱伝導率( $K$ )、電気伝導度( $\sigma$ )を測定し、次式： $Z = \sigma \alpha^2 / K$ で示される性能指数を算出した。

この性能指数 $Z$ が大きな値である材料ほど熱エネルギーと電気エネルギーとの変換効率が高く、熱電材料としての価値は大きいことになる。

以上の結果を第2表に示した。比較のために、 $\text{Ag}$ (比較例1)、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (比較例2)のデータも示した。

第2表

$Z$	$8.5 \times 10^{-7}$	$7.3 \times 10^{-7}$	$4.5 \times 10^{-7}$	$8.1 \times 10^{-7}$	$1.8 \times 10^{-3}$
融点 ( $T_m$ : °C)	2500	2100	2500	982	573
電気伝導率 ( $\sigma$ : $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	63.3	114.6	4	$5.9 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-3}$
熱伝導率 ( $K$ : $\text{W/cm} \cdot \text{K}$ )	$1.67 \times 10^{-2}$	$8.8 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-3}$	4.22	0.028
ゼーベック係数 ( $\alpha$ : $\mu\text{V/K}$ , 測定温度25°C)	-15	-7.8	-30	+2.4	-175.6
実施例 3	7	10	比較例 1	2	

第2表から明らかなように、本発明のセラミックスは、 $Z$ 値が熱電材料として知られている比較例2の値に及ばないとはいえ、しかしその融点は高く高温下で用いる熱電材料としての意義は大きい。

#### (発明の効果)

以上の説明で明らかなように、本発明のセラミックスは、熱エネルギーを電気エネルギーに、また逆に電気エネルギーを熱エネルギーに変換することができるので、これら材料が利用されているガス、石油のファンヒータ、ガス湯沸し器の温度制御素子や強制排気の電源等の分野に使用することができる。また、本発明のセラミックスは低原子量の元素で構成されているため、例えば、低温用の天体長波長放射線利用の天気計やスポット形差動式火災検知器などの素子材料ともなり得る。

更に本発明のセラミックスは負のゼーベック係数を有するN型半導体であるため、これを $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CuO}$ のような正のゼーベック

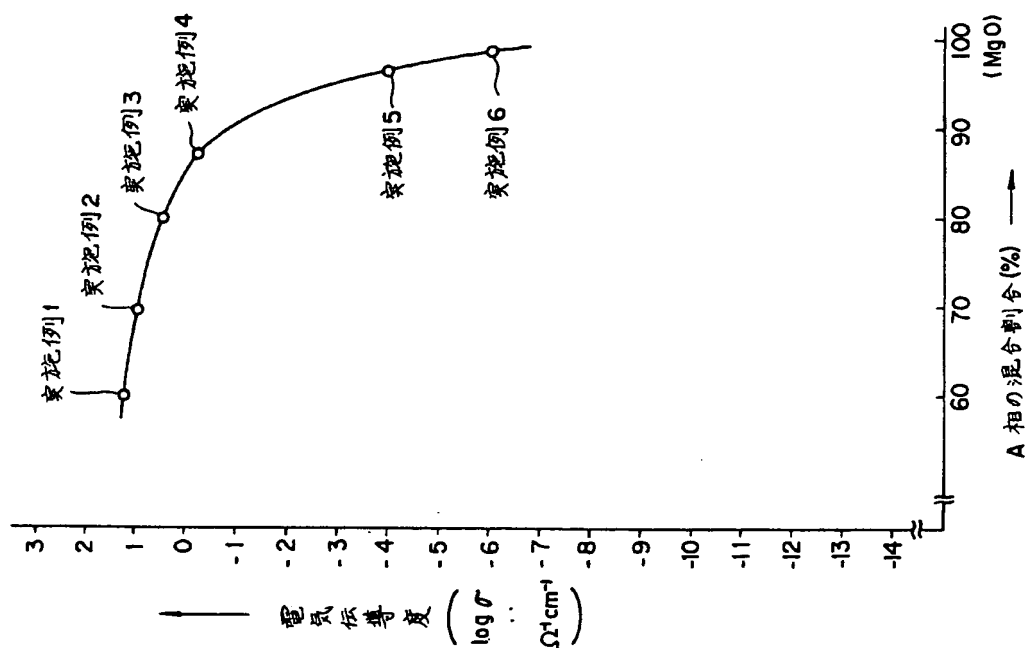
係数を有するP形半導体と接合して通電すれば、周囲の熱を奪う電子冷凍素子としても機能し小形冷凍器への組込みが可能となる。

また、第3図、第4図からも明らかなように、この材料は $\text{H}_2\text{S}$ 、水蒸気、 $\text{HCl}$ 、 $\text{NO}_x$ 等のガスに対する感知機能を有するため、これらガスのセンサー材料としても使用し得る。

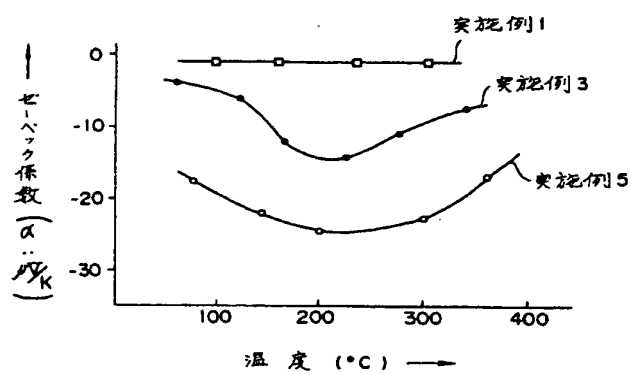
更に、この材料は、第2表に示したようにその融点が高く、熱安定性に優れるとともに、適切な電気伝導性も備えているので高温下で用いる積層コンデンサの電極材料として使用することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

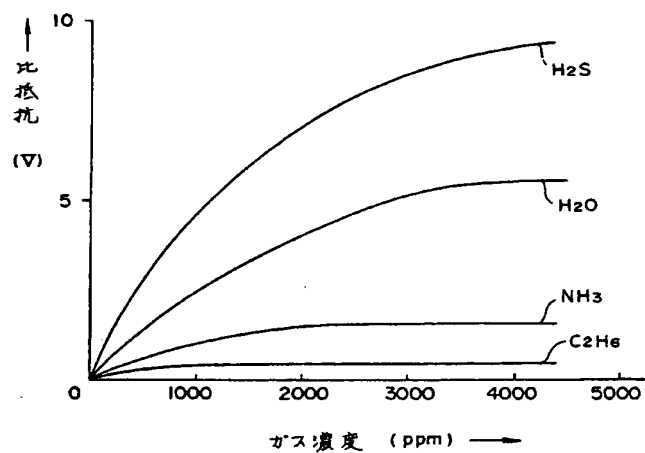
第1図は、本発明セラミックスのA相の混在割合と電気伝導度との関係を表わす図であり、第2図は本発明セラミックスのゼーベック係数の温度変化を表わす図である。第3図は本発明セラミックスのガス濃度と電気抵抗の関係図、第4図は本発明セラミックスのガス雰囲気温度と電気抵抗との関係図である。



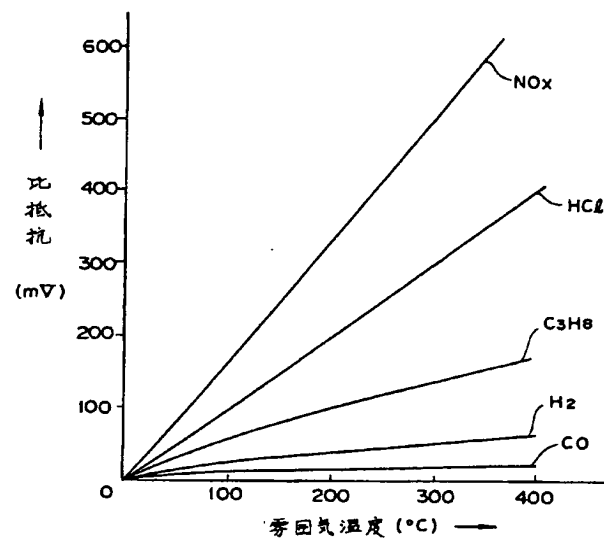
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図